

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-120617

(43)公開日 平成10年(1998)5月12日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C07C 57/05			C07C 57/05	
B01J 23/28			B01J 23/28	Z
C07C 51/215			C07C 51/215	
// C07B 61/00	300		C07B 61/00	300

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 5 頁)

(21)出願番号	特願平8-297755	(71)出願人	000003034 東亜合成株式会社 東京都港区西新橋 1 丁目14番 1 号
(22)出願日	平成 8 年(1996)10月21日	(72)発明者	高橋 衛 愛知県名古屋市港区船見町 1 番地の 1 東 亜合成株式会社名古屋総合研究所内
		(72)発明者	屠 新林 愛知県名古屋市港区船見町 1 番地の 1 東 亜合成株式会社名古屋総合研究所内
		(72)発明者	広瀬 俊良 愛知県名古屋市港区船見町 1 番地の 1 東 亜合成株式会社名古屋総合研究所内

(54)【発明の名称】アクリル酸の製造方法

(57)【要約】

【課題】 プロパンの酸化反応により、アクリル酸を高収率で製造し得る方法の提供。

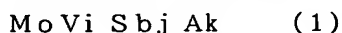
【解決手段】 気相接触酸化反応によりプロパンおよび酸素ガスからアクリル酸を製造するに際して、金属M o、V、S bおよびA（但しAは、N b、T a、S n、W、T i、N i、F e、C rおよびC oからなる群から選ばれた一種以上の元素である）を下記組成式（1）で表される割合で含有する金属酸化物に、

$$M o V i S b j A k \quad (1)$$

（式中、i、j およびk は、いずれも0.001～3.0である）元素B（但しBは、N a、K、R b、C s、P およびA s からなる群から選ばれた一種以上の元素である）を構成々分とする化合物を担持させ、しかる後焼成して得られる金属酸化物を触媒として用いることを特徴とするアクリル酸の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 気相接触酸化反応によりプロパンおよび酸素ガスからアクリル酸を製造するに際して、金属Mo、V、SbおよびA（但しAは、Nb、Ta、Sn、W、Ti、Ni、Fe、CrおよびCoからなる群から選ばれた一種以上の元素である）を下記組成式（1）で表される割合で含有する金属酸化物に、



（式中、i、j およびk は、いずれも0.001～3.0である）元素B（但しBは、Na、K、Rb、Cs、PおよびAsからなる群から選ばれた一種以上の元素である）を構成々分とする化合物を担持させ、しかる後焼成して得られる金属酸化物を触媒として用いることを特徴とするアクリル酸の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プロパンの気相接触酸化によるアクリル酸の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来技術】プロパンを気相接触酸化してアクリル酸を製造する触媒は、従来数多く提案されている。このような触媒の具体例としては、V-P-Te〔キャタリシスツディー（Catal. Today）, 13, 679（1992）〕、(VO)₂P₂O₇〔日本化学誌、(4), 354（1992）〕、AgBiVMoO（特開平2-83348号公報）、BiMo_{1-x}V_xNb_{1-x}Sb_xKO₄（USP第5198580号）、Sb-P-Mo（USP第4260822号）、(VO)₂P₂O₇+TeO₂（特開平6-135922号公報）およびMoTeVNb（特開平6-279351号公報）等が挙げられる。

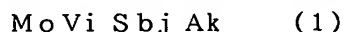
【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記触媒では、目的生成物であるアクリル酸の収率が低かったり、または反応方式が複雑で、気相ラジカル反応が並行して起こり実用化が困難であった。上記特開平6-279351号公報に記載のMoTeVNb系触媒では、アクリル酸の収率は相当に高いが、酢酸、一酸化炭素および二酸化炭素等を生成する副反応が起こり易く、プロパンのアクリル酸への選択率において、なお改良の余地があった。また、USP第5198580号に開示のBi、Mo、V、Nb、SbおよびKからなる金属酸化物の場合も、上記MoTeVNb系触媒と同様に、選択率が今一步であった。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、高選択率でかつ高収率で、プロパンからアクリル酸を製造する方法を見出した。すなわち、本発明は、気相接触酸化反応によりプロ

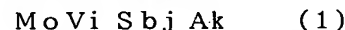
パンおよび酸素ガスからアクリル酸を製造するに際して、金属Mo、V、SbおよびA（但しAは、Nb、Ta、Sn、W、Ti、Ni、Fe、CrおよびCoからなる群から選ばれた一種以上の元素である）を下記組成式（1）で表される割合で含有する金属酸化物に、



（式中、i、j およびk は、いずれも0.001～3.0である）元素B（但しBは、Na、K、Rb、Cs、PおよびAsからなる群から選ばれた一種以上の元素である）を構成々分とする化合物を担持させ、しかる後焼成して得られる金属酸化物を触媒として用いることを特徴とするアクリル酸の製造方法である。以下、本発明についてさらに詳しく説明する。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明において元素Bを構成々分とする化合物を担持させる金属酸化物（以下担持用酸化物という）は、前記のとおり、金属Mo（モリブデン）、V（バナジウム）、Sb（アンチモン）およびA（但しAは、Nb、Ta、Sn、W、Ti、Ni、Fe、CrおよびCoからなる群から選ばれた一種以上の元素である。以下同様である。）を必須とする金属と酸素からなり、上記金属の含有割合が次の組成式（1）で表される金属酸化物である。



（式中、i、j およびk は、いずれも0.001～3.0である）

上記Aのうち好ましい金属は、NbおよびTaである。また、より好ましいi、j およびk は、0.1～0.5である。上記金属酸化物において、Moを1とした場合のVの割合が、3を越えると燃焼反応の割合が大きくなる。Moを1とした場合のSbの割合が、3を越えるとプロパンの転化率が低下する。また、Moを1とした場合のAの割合が、3を越えると転化率および反応物におけるアクリル酸の割合すなわち選択率のいずれもが低下する。Moを1とした場合のV、SbおよびAの割合が、それぞれ0.001未満であると、いずれの場合にもプロパンの転換率およびアクリル酸選択率に劣る。

【0006】上記担持用酸化物は、公知の方法で製造できる。すなわち、以下に挙げるようなモリブデン化合物、バナジウム化合物、アンチモン化合物および金属A化合物を使用して、それらを水またはアルコール等の溶剤に溶解または分散させて混合した後、蒸発乾固または噴霧乾燥等の方法により溶剤を除去し、得られた固形分を300～700℃の温度で焼成する方法である。必要に応じて、金属化合物の上記水溶液または分散液等に、塩化水素または硝酸等の酸化合物および過酸化水素等の酸化剤を添加してもよい。焼成の雰囲気は、窒素およびアルゴン等の不活性ガス気流中または空気および酸素等の酸素含有気流中が好ましく、好ましい焼成時間は、1～20時間である。金属化合物としては、酸化物、塩化

物、水酸化物、硝酸塩またはアルコキシド等を用いることができ、好ましい具体例は以下のとおりである。各金属化合物の使用割合は、目的とする担持用酸化物の金属組成と対応する割合を選択すればよい。

【0007】Mo：モリブデン酸、モリブデン酸アンモニウム、酸化モリブデン

V：酸化バナジウム、メタバナジン酸アンモニウム

Sb：塩化アンチモン、酢酸アンチモン、三酸化アンチモン

Nb：ニオブ酸、しゅう酸水素ニオブ、酸化ニオブ、塩化ニオブ

Ta：タンタル酸、酸化タンタル、塩化タンタル、タンタルエトキシド

Sn：酸化スズ、水酸化スズ、塩化第一スズ、塩化第二スズ、しゅう酸スズ

W：酸化タングステン、タングステン酸、塩化タングステン、パラタングステン酸アンモニウム

Ti：しゅう酸チタンアンモニウム、チタンブトキシド、塩化チタン

Ni：硝酸ニッケル、しゅう酸ニッケル、塩化ニッケル

Fe：硝酸鉄、塩化第二鉄、水酸化鉄

Cr：硝酸クロム、塩化クロム、酸化クロム

Co：硝酸コバルト、酢酸コバルト、水酸化コバルト、塩化コバルト

【0008】上記方法により得られた担持用酸化物は、適当な粒度にまで粉碎して、表面積を増大させることが好ましく、粉碎方法としては、乾式粉碎法または湿式粉碎法のいずれの方法も使用でき、粉碎装置としては、乳鉢、ボールミル等が挙げられる。担持用酸化物の好ましい粒度は、 $20\mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $5\mu\text{m}$ 以下である。湿式粉碎法を使用する場合、後記する元素Bを構成々分とする化合物を水またはアルコール等の溶剤に溶解した溶液中で、担持用酸化物を粉碎してもよい。

【0009】本発明においては、前記担持用酸化物に、元素B（Bは、Na、K、Rb、Cs、PおよびAsからなる群から選ばれた一種以上の元素である。以下同様である。）を構成々分とする化合物（以下B化合物という）を担持させる。B化合物の好ましい担持量は、担持用酸化物におけるMoを基準とする元素Bの原子比で、 $0.001\sim0.3$ であり、さらに好ましくは、 $0.002\sim0.1$ である。Moを基準とする元素Bの原子比が、 0.001 未満であるとアクリル酸選択率が低く、一方 0.3 を越えると担持用酸化物の活性表面を元素B酸化物が覆うためにプロパンの転化率が低下する。B化合物の具体例としては、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、水酸化ナトリウム、硝酸ナトリウムおよび酸化ナトリウム等のナトリウム含有化合物；水酸化カリウム、炭酸水素カリウム、炭酸カリウム、硝酸カリウム、酢酸カリウムおよび酸化カリウム等のカリウム含有化合物；水酸化ルビ

ジウム、炭酸ルビジウム、硝酸ルビジウムおよび酸化ルビジウム等のルビジウム含有化合物；酸化セシウム、炭酸セシウム、酢酸セシウム、水酸化セシウムおよび硝酸セシウム等のセシウム含有化合物；リン酸、酸化リンおよびリン酸水素二アンモニウム等のリン含有化合物；塩化砒素、三酸化砒素および五酸化砒素等が挙げられる。上記元素Bのうち、好ましい元素は、K、RbおよびPである。

【0010】担持用酸化物へのB化合物の担持方法としては、B化合物を水または有機溶剤に溶解させた溶液と担持用酸化物の粉末とを混合させる方法が好ましい。ここで、B化合物溶液の濃度としては、 $0.1\sim1.0$ モル/リットルが適当であり、また該溶液と担持用酸化物の比率は、担持用酸化物 100 重量部当たり $20\sim50$ 重量部が好ましい。B化合物の溶液と担持用酸化物の粉末を混合した後、攪拌して、できる限り均一に混合する。混合物中の溶剤を、蒸発乾固等により蒸発させることにより、B化合物の担持された金属酸化物粉末を得ることができる。得られた金属酸化物粉末を $300\sim500^\circ\text{C}$ で $1\sim5$ 時間焼成することにより、目的とする触媒用金属酸化物（以下触媒用酸化物という）が得られる。焼成の雰囲気としては、空気または窒素ガス等が適用できるが、好ましくは窒素ガス雰囲気である。得られた触媒用酸化物における構成金属量の確認は、蛍光X線分析等によって行うことができる。上記方法によって得られる触媒用酸化物（以下単に触媒ということもある）は、無担体の状態でも使用できるが、適当な粒度を有するシリカ、アルミナ、シリカアルミナおよびシリコンカーバイド等の担体に担持させた状態で使用することもできる。

【0011】本発明のアクリル酸の製造方法は、前記触媒の存在下に、原料であるプロパンおよび酸素ガスを反応器に供給して反応させるものである。プロパンおよび酸素ガスは、別々に反応器に導入して反応器内で混合させてもよくまた予め両者を混合させた状態で反応器に導入してもよい。酸素ガスとしては、純酸素ガスまたは空気、ならびにこれらを窒素、スチームまたは炭酸ガスで希釈したガスが挙げられる。プロパンおよび空気を使用する場合、空気のプロパンに対する使用割合は、容積比率で 30 倍以下が好ましく、さらに好ましくは、 $0.2\sim20$ 倍の範囲である。好ましい反応温度は $300\sim600^\circ\text{C}$ であり、より好ましくは $350\sim500^\circ\text{C}$ である。また、ガス空間速度（以下SVという）としては、 $300\sim5000/\text{hr}$ が適当である。以下、製造例、実施例および比較例を挙げることに、本発明をさらに具体的に説明する。

【0012】

【製造例1】

（担持用酸化物aの製造）蒸留水 100ml に五酸化バナジウム 4.07g を加え攪拌下に、さらに 35% 過酸化水素水 26.4g を滴下し、五酸化バナジウムを溶解

させた。得られた溶液に、三酸化アンチモン5.43gを加え8時間加熱還流させ、スラリー液を得た。他方、酢酸11.27gおよびニオブ酸2.77gを180mlの蒸留水に加熱溶解して、ニオブ含有水溶液を得た。上記スラリー液に、モリブデン酸アンモニウム26.31gおよび前記ニオブ含有水溶液の全量を加えた後、さらに50℃で30分撹拌を行った。得られたスラリーを加熱して蒸発乾固した後、さらに120℃で3時間乾燥させ、次いで窒素中600℃で2時間焼成した。得られた酸化物をボールミルで粉碎した。上記操作により、Mo/Sb/V/Nbの原子比が1.0/0.25/0.3/0.12(蛍光X線分析による測定結果)の酸化物を得た。

【0013】

【実施例1】製造例1で得られた酸化物a; 5.0g

- ・プロパン転化率(%)

$$= \left[\frac{\text{供給プロパン} - \text{未反応プロパン}}{\text{供給プロパン}} \right] \times 100$$
- ・酢酸選択率(%)

$$= \left[\frac{\text{生成酢酸}}{\text{供給プロパン} - \text{未反応プロパン}} \right] \times 100$$
- ・プロピレン選択率(%)

$$= \left[\frac{\text{生成プロピレン}}{\text{供給プロパン} - \text{未反応プロパン}} \right] \times 100$$
- ・アクリル酸選択率(%)

$$= \left[\frac{\text{生成アクリル酸}}{\text{供給プロパン} - \text{未反応プロパン}} \right] \times 100$$

上記式の左辺の物質の量の単位は、いずれもモルである。

【0014】

【実施例2】反応温度を420℃とした以外は、すべて実施例1と同一の条件で反応を行った。反応の結果は表1に記載のとおりである。

【実施例3~4】実施例1において使用された炭酸水素カリウムに代えて、製造例1で得られた酸化物aに、表1に記載の金属化合物すなわちリン酸水素二アンモニウム(使用量; 0.03g)、硝酸ルビジウム(使用量; 0.044g)を担持して得られた触媒を用いた以外は、実施例1と同様に反応を行った。結果は、表1のとおりである。

	添加化合物	プロパン 転化率 (%)	酢酸 選択率 (%)	プロピレン 選択率 (%)	アクリル 酸選択率 (%)
実施例1	炭酸水素カリウム	27.1	4.6	12.3	69.7
実施例2	炭酸水素カリウム	38.8	4.8	11.5	63.9
実施例3	リン酸水素二アンモニウム	25.3	7.4	18.0	62.0
実施例4	硝酸ルビジウム	23.6	4.5	19.3	66.3
実施例5	炭酸水素カリウム リン酸水素二アンモニウム	25.7	4.3	17.9	67.1

表1における実施例のうち、実施例2のみ反応温度は420℃であり、それ以外の例はすべて400℃である。

【0016】

【比較例1~2】製造例1で得られた酸化物aを触媒と

に、炭酸水素カリウム0.030gを蒸留水1gに溶解させた溶液を加えて十分混合した後、120℃で1時間乾燥させ、350℃で2時間焼成した。得られた触媒を16~30メッシュに粉碎し、反応器に充填した。得られた触媒を蛍光X線分析によって測定した結果、Mo/Sb/V/Nb/Kの原子比は、1.0/0.25/0.3/0.12/0.013であった。反応器を温度400℃に維持し、プロパン4.4容量%、酸素7.0容量%、窒素26.3容量%および水蒸気62.3容量%の混合ガス(以下テストガスという)をSV1600/hrの速度で該反応器中に供給した。この反応におけるプロパン転化率、酢酸選択率、プロピレン選択率およびアクリル酸選択率を、それぞれ以下の式によって算出し、結果を表1に記載した。

【実施例5】製造例1で得られた酸化物a; 5.0gに、炭酸水素カリウム0.030gを蒸留水1gに溶解させた溶液を加えて十分混合した後、120℃で1時間乾燥させた。さらに、第2成分としてリン酸水素二アンモニウム0.040gを蒸留水1gに溶解させた溶液を加えて十分混合した後、350℃で2時間焼成した。得られた触媒を16~30メッシュに粉碎して、反応器に充填して、前記のテストガスを温度400℃、SV1600/hrの条件で反応させた。結果は表1のとおりである。

【0015】

【表1】

して用い、テストガスの供給速度をSV3200(比較例1)またはSV4800(比較例2)として、反応温度400℃で反応させた。結果を表2に示した。

【0017】

【表 2】

	空間速度 (1/hr)	プロパン 転換率 (%)	酢酸 選択率 (%)	プロピレ ン選択率 (%)	アクリル 酸選択率 (%)
比較例 1	3 2 0 0	2 5 . 2	8 . 6	1 8 . 6	6 0 . 3
比較例 2	4 8 0 0	1 7 . 8	7 . 2	2 7 . 1	5 9 . 2

表 1 と表 2 において、プロパン転換率が同等の実施例および比較例を対比することにより、本発明によれば、アクリル酸選択率が高くしかもプロパン転換率も比較的高水準であるために、アクリル酸が高収率で製造できることが分かる。

【0018】

【比較例 3】メタバナジン酸アンモニウム 12.3 g を蒸留水 259 ml に加熱溶解させた後、三酸化アンチモン 12.7 g を加えて 12 時間加熱還流させ、スラリー液を得た。他方、酢酸 26.3 g およびニオブ酸 6.5 g を 180 ml の蒸留水に加熱溶解して、ニオブ含有水溶液を得た。上記スラリー液に、モリブデン酸アンモニウム 61.0 g、リン酸水素二アンモニウム 0.040 g および前記ニオブ含有水溶液の全量を加えた後、さらに 30 分攪拌を行った。得られたスラリーを蒸発乾固し、さらに 120℃で 3 時間乾燥させた後、窒素中 600℃で 2 時間焼成して前記金属を含む金属酸化物を得た。該金属酸化物をボールミルで粉碎し、得られた粉末を触媒として用い、反応温度 400℃、SV 1600/hr の条件でテストガスを反応させた。結果は、表 3 に記載のとおりである。本例における触媒の Mo/Sb/V/Nb/P の原子比は、1.0/0.25/0.3/0.11/0.013 であった。

【0019】

【比較例 4】比較例 3 において、リン酸水素二アンモニウムの代わりに炭酸水素カリウム 0.030 g を加えた以外は、比較例 3 と同様の方法で触媒を調製した。以下、比較例 3 と同様にテストガスを反応させ、結果を表 3 に記載した。本例で使用した触媒の Mo/Sb/V/Nb/K の原子比は、1.0/0.25/0.3/0.11/0.013 である。比較例 3 および 4 と前記実施例を比較することにより、アクリル酸製造用の触媒とな

りうる金属酸化物の表面に、さらに特定の金属を担持させて得られる金属酸化物すなわち本発明における触媒用酸化物によれば、該特定の金属を単に含有しているだけの金属酸化物と比較して、アクリル酸選択率が格段に優れていることが分かる。

【0020】

【比較例 5】

(担持用酸化物 b の製造) メタバナジン酸アンモニウム 12.3 g を蒸留水 259 ml に加熱溶解させた後、さらにモリブデン酸アンモニウム 61.0 g を溶解させて得られた液を第 1 溶液とした。別途、酢酸 26.3 g およびニオブ酸 6.5 g を 180 ml の蒸留水に加熱溶解して、ニオブ含有水溶液を得、これを前記第 1 溶液に混合し、30 分攪拌を行った。得られた混合液を蒸発乾固し、さらに 120℃で 3 時間乾燥させた後、窒素中 600℃で 2 時間焼成して前記金属を含む金属酸化物を得た。該金属酸化物をボールミルで粉碎し、担持用酸化物 b を製造した。

(触媒用酸化物の製造) 上記操作によって得られた担持用酸化物 b ; 5.0 g に、炭酸水素カリウム 0.030 g を蒸留水 1 g に溶解させたものを加えて混合した後、120℃で 1 時間乾燥した。得られた化合物を 350℃で 2 時間焼成した後、16~30 メッシュに粉碎して、触媒用酸化物を製造した。上記触媒用酸化物を触媒として用い、テストガスを反応温度 380℃、SV 1600/hr の条件で反応させた。結果を表 3 に示す。本例と前記実施例を比較することにより、担持用酸化物に金属 Sb が含まれていないとアクリル酸選択率が極めて低いことが分かる。

【0021】

【表 3】

	金属組成	プロパン 転換率 (%)	酢酸 選択率 (%)	プロピレ ン選択率 (%)	アクリル 酸選択率 (%)
比較例 3	Mo/V/Sb/Nb/P= 1/0.3/0.25/0.11/0.013	7.3	9.9	39.6	15.8
比較例 4	Mo/V/Sb/Nb/K= 1/0.3/0.25/0.11/0.013	10.5	8.5	23.9	37.5
比較例 5	Mo/V/Nb/K= 1/0.3/0.11/0.013	18.9	20.3	17.0	7.3

【0022】

【発明の効果】本発明のアクリル酸の製造方法によれ

ば、プロパンからアクリル酸を高い収率で製造することができる。

